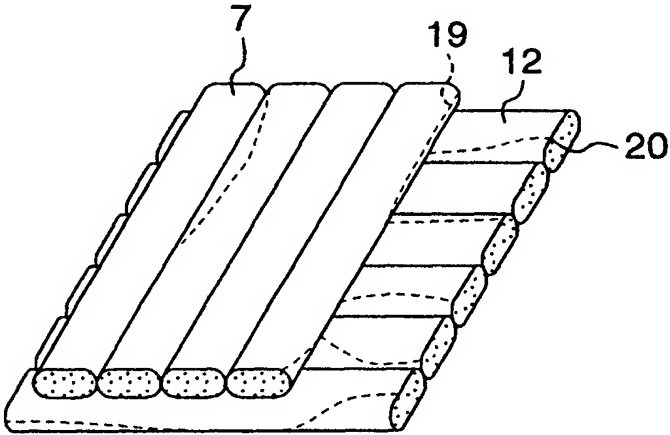


PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B32B 5/12, D04H 3/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/21742</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日 (20.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04579</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月12日 (12.10.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東紡績株式会社(NITTO BOSEKI CO., LTD.)(JP/JP) 〒960-8161 福島県福島市郷野目字東一番地 Fukushima, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐々木靖夫(SASAKI, Yasuo)(JP/JP) 〒352-0012 埼玉県新座市畑中1-10-57-916 Saitama, (JP) 谷 春久(TANI, Haruhisa)(JP/JP) 〒359-1132 埼玉県所沢市松ヶ丘1-31-3 Saitama, (JP) 山口茂雄(YAMAGUCHI, Shigeo)(JP/JP) 〒960-8157 福島県福島市蓬萊町3-6-13 Fukushima, (JP) 藤井幹也(FUJII, Mikiya)(JP/JP) 〒960-0102 福島県福島市鎌田字月ノ輪山5-80 Fukushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: REINFORCING FIBER BASE FOR COMPOSITE MATERIAL</p> <p>(54)発明の名称 複合材用強化繊維基材</p> <div data-bbox="500 1285 1166 1717" data-label="Image">  </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A reinforcing fiber base for composite materials, having at least two layers of unidirectional reinforcing fiber bundles and being characterized in that the directions of the fiber bundles in each of the layers are different between the adjacent layers and that a thermoplastic resin component adheres at random and partially to the surface of the fiber bundle of at least one of the fiber bundle layers such that the bundle layers are bonded to each other by means of the thermoplastic resin component. The base can be well impregnated with a matrix resin, is excellent in mechanical characteristics, and has a good shapability.</p>		

(57)要約

一方向性強化繊維繊維束からなる繊維束層を少なくとも2層有する複合材用強化繊維基材であって、各繊維束層における強化繊維繊維束の方向が隣接層間でそれぞれ異なり、該繊維束層のうち少なくとも1層の強化繊維繊維束表面上に熱可塑性樹脂成分が無秩序且つ部分的に付着し、該熱可塑性樹脂成分により各繊維束層同士が接着されていることを特徴とする。

本発明の複合材用強化繊維基材は、マトリックス樹脂の含浸が良く、機械的特性に優れ、また、賦形性も良好な複合材料用強化繊維基材である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ガンビア	MC	モナコ	TG	トゴ
BJ	ベナン	GM	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TU	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

複合材用強化繊維基材

5 技術分野

本発明はFRP（繊維強化プラスチック）、FRTP（繊維強化熱可塑性樹脂）のような繊維強化複合材に用いられる強化繊維基材に関し、特に、賦形性が良く、また、生産性に優れる強化繊維のシート状の基材に関する。

背景技術

- 10 FRP、FRTPは現在、土木建築材料や飛行機、船、自動車などの輸送機関の構造材料として、また、コンピューターや通信機などの電子材料として非常に幅広い分野に使用されている。それに合わせてかかる複合材の強化材として用いられる強化繊維基材の形態にも各種の形態が開発されている。

- 基本的な強化繊維基材の形態には、ロービング、チョップドストランド、チョップドストランドマット（以下チョップマットという）、織物があげられる。ロービングの場合は、フィラメントワインド法や引抜成形法に用いられ、タンクやパイプの成形に使用されている。チョップドストランドは、熱可塑性樹脂の射出成形や押出成形の分野において大量に使用されており、自動車部品や電子部品の成型に利用されている。チョップマットは、ハンドレイアップ法やSMC法に使用され、小型舟艇やバスタブ、浄化槽などに使用されており、また、最近になってスタンピング成形法に使用され、自動車のバンパーなどにも使用されだしてきている。織物に関しても、強化繊維がガラス繊維の場合には、プリント配線板の強化材として多用されており、また強化繊維がカーボン繊維の場合には、飛行機などの構造材として使用されており、その使用範囲が年々拡大している。

- 25 前記した強化繊維基材の基本的な形態のうち、ロービングについては、タンクやパイプのような中空状の成形体に用いられる場合には、巻付方向の強度が十分に利用されるため、強化繊維の含有率を高くできることと相俟って、繊維束形態の利点が発揮される。しかし、引抜成形のような場合には、繊維束の引揃え方向の強度は有するが、引揃え方向に対して直角方向の強度は当然のことながら不十

分となりやすい。従って平面状の幅の広い成形体や、箱型のような立体形状の成形体には適さない。

5 チョップドストランドの場合は、熱可塑性樹脂と組合わされて、射出成形や押出成形に使用される。射出成形や押出し成形の場合は、強化繊維の含有率をあまり高くすることができず、通常20～40%である。従って、強化材というより充填剤的な用いられ方にウエイトがあり、表面硬度を上げるとか、耐熱性や寸法安定性を上げるなどの目的で使用されることが多い。

10 チョップマットの場合は、チョップマットのままの形態で用いられるハンドレイアップ法の場合と、熱硬化性樹脂と組み合わされたSMC法、熱可塑性樹脂と組み合わされたスタンピング法に用いられる場合がある。チョップマットの場合は、チョップドストランドがランダムに配置されているため、強化繊維に方向性がなく、また、賦形性が良いためバスタブのような立体的な成形体にも比較的均一な補強効果が得られるという利点がある。その反面、チョップマット自体が嵩高であるため、強化繊維の含有率を上げられないということ及び、強化繊維が連続繊維でないため十分な補強効果が得られないという欠点を有する。

20 織物の場合は、強化繊維が連続繊維であること及び、強化繊維の含有率を50～60%にすることができるため、強度を特に必要とする分野に適する強化繊維基材の形態である。また、織物の場合は強化繊維が経方向緯方向に配位されているため、強度の方向性も比較的バランスが取れている。しかし、織物は、経糸と緯糸が上下に交互に交差しているため、糸の動きが制限を受けることになり、プリント配線板のように平板のような成形体には適するが、立体的な形状を有する成形体には適さない。即ち、賦形性に欠点がある。更に、織物の場合、経糸と緯糸が上下に交差して波打っているため、限界的な強度を要求される場合は必ずしもその要求を満足できない場合があり、強度の方向性でも厳密にいうと斜め方向
25 の強度成分を有しないため、問題になる場合がある。例えば、織り目のない一方向性の繊維層から成る不織布の積層物を補強材として使用すれば、引っ張り強度が20%増加することも珍しくない。また、経糸と緯糸の交差している部分に対するマトリックス樹脂の含浸の問題も有する。更に、織物は、製織工程を有するため、生産スピードが低くコストが高くなるという基本的な欠点がある。

前記した強化繊維基材の基本的な形態のほかに、複合成形体の形状や成形方法、相手マトリックス樹脂の性質などから、強化繊維基材の形態として各種の形態が提案されている。

- 例えば、一方向に引き揃えられた強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させシート状にしたもの（UDシート）、また、一方向に引き揃えられた強化繊維に強化繊維の織物を積層し点付けしたもの、織物の代わりに不織布と呼ばれる粗目の織物状のものを接着または粘着させたものなどがある。経糸を強化繊維とし、緯糸を熱可塑性樹脂繊維とした交織織物なども提案されている。

- しかし、熱可塑性樹脂を含浸させたUDシートは、常温では剛性が大きいいため金型に賦形させるためには、予めシートを加熱しなければならず取扱い性に問題がある。また、織物を積層し点付けしたものは柔軟性を有しているため取扱い性は良好であるが、織物を片面に有しているため樹脂を含浸させる際の含浸性に時間がかかるという問題がある。

- 強化繊維と熱可塑性樹脂の交織織物も柔軟性を有しており取扱い性に優れているが、製織工程を必要とする。

織物の代わりに不織布を積層したものは、含浸の問題は解決されており、柔軟性も有しているため取扱い性の問題もクリアしている。しかし、これらのものはいずれも強度メンバーが一方向に引き揃えられた強化繊維であることには変わりなく、基本的に一方向材の有する問題点を抱えている。

- 一方、不織布の分野において、2軸不織布に続いて3軸不織布が開発されている。不織布は、経材に対し緯材または斜交材が接着剤により接着されており、2軸不織布の場合は織物状を構成している。しかし織物とは異なり、緯材は単に経材の上に載っているだけであるため、生産速度が織物と比較して格段に大きく、加工コストを低減することができる。3軸不織布は、経材に対し互いに反対方向に交差する斜交材が接着されており、経材と2方向に配置された斜交材から構成されている。更に最近になって、不織布の分野において4軸不織布の製造技術が開発されている（特公平3-80911号及び特開平8-209518号）。

4軸不織布は、経材の間に緯材と互いに交差する2方向の斜交材が挟まれた構造になっており、その全体がエマルジョン系接着剤で接着されている。4軸不織

- 布は、経材と緯材のほかに斜交材が配置されているため、強度の方向性が織物と比較して優れている。また、織物のように経糸と緯糸が織り込まれていないため強化繊維が直接的に配置されており、強化材として用いた場合補強効果を十分に発揮させやすい。また、不織布の場合は、経材、緯材、斜交材の各成分が重なっているだけであるため、プレス成形時に各成分の移動に対する自由度が織物と比較して大きく、複雑な形状の成形にも適する。

しかし、現行の不織布は、上述の通り、製造方法との関係で各成分を積層した後、エマルジョン系処理液に含浸し、絞液後乾燥して各成分の接着を行っている。エマルジョン系処理液としては、アクリル酸エステル系樹脂などが用いられる。

- 10 このため現行の不織布をFRPやFRTPの強化材として用いると、マトリックス樹脂であるポリエステル樹脂やエポキシ樹脂の含浸が不十分になりやすく、柔軟性の点でも問題があった。

- 更に、現行の不織布においては、経材、緯材、斜交材の各成分を編み機により合成樹脂糸で編み込んだり、ミシンによって縫いつけて不織布にする方法もある
- 15 が、不織布を切断した時、端部の短い繊維束が脱落したり、抜けたりし、また生産性（生産スピード）に劣り、コストが高くなる。更に、編み針、ミシン針の摩耗、折れ等を常時監視してメンテナンスする必要があるという欠点もあった。

- 本発明は、上記した従来技術の欠点を除くためになされたものであって、その目的とするところは、マトリックス樹脂に対する含浸性に優れ賦形性の良好、且
- 20 つ取扱い性や成形時のな複合材料用強化繊維基材の提供にある。

また、他の目的は、加工コストの安価な複合材料用強化繊維基材を提供することである。

発明の開示

- 要するに、本発明は、一方向性強化繊維繊維束からなる繊維束層を少なくとも
- 25 2層有する複合材用強化繊維基材であって、各繊維束層における強化繊維繊維束の方向が隣接層間でそれぞれ異なっており、該繊維束層のうち少なくとも1層の強化繊維繊維束表面上に熱可塑性樹脂成分が無秩序且つ部分的に付着し、該熱可塑性樹脂成分により各繊維束層同士が接着されていることを特徴とする。

また、本発明における複合材用強化繊維基材の製造方法は、強化繊維繊維束と

熱可塑性樹脂繊維とを引き揃え、多数平行に並べ一方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層とを層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着することを特徴とする。

- 5 更に、本発明における複合材用強化繊維基材の製造方法は、強化繊維繊維束を引き揃え、多数平行に並べ一方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層との間に熱可塑性樹脂粉末を散布した後に、これ等の繊維束層を層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着することを特徴とする。

10 <強化繊維基材の構成>

- 本発明における複合材用強化繊維基材の構成としては、不織布、例えば、2軸不織布、3軸不織布又は4軸不織布のいずれかであることが好ましく、特に4軸不織布が好ましいが、特にこれらのものに限定される訳ではない。なお、本発明でいう「不織布」とは、長繊維束を直線的に配列した不織布で目の粗い組布を含む。また、本発明でいう「一方向性強化繊維繊維束」とは、一方向に引き揃えられた強化繊維の繊維束を多数平行に敷き並べたものをいう。
- 15

- また、本発明の2軸不織布とは、縦方向に多数並べられた強化繊維繊維束（以下、「経材」という場合もある。）からなる第一繊維束層及び該縦方向と直角を成す方向に多数並べられた強化繊維繊維束（以下、「緯材」という場合もある。）からなる第二繊維束層を含む不織布をいい、3軸不織布とは、縦方向に多数並べられた強化繊維繊維束からなる上記第一繊維束層、該縦方向に対して+30度、+45度、+60度等の一定の角度を成す方向に多数並べられた強化繊維繊維束（以下、「斜交材」という場合もある）からなる第三繊維束層、及び該縦方向に対して-30度、-45度、-60度等のような該第三繊維束層が有する角度と線対称を成す方向に多数並べられた強化繊維繊維束（以下、「斜交材」という場合もある）からなる第四繊維束層を含む不織布をいう。さらに、4軸不織布とは、上記第一繊維束層、第二繊維束層、第三繊維束層及び第四繊維束層を含む不織布をいう。4軸不織布においては、第二繊維束層、第三繊維束層、及び第四繊維束層が第一繊維束層の間に挟まれていることが好ましい。
- 20
- 25

不織布の質量は、 $100 \sim 4000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $250 \sim 2500 \text{ g/m}^2$ である。

なお、本発明において使用される不織布は、米国特許 3, 761, 345 号公報、特公平 3-80991 号公報、特開平 8-209518 号公報に開示された

- 5 方法、又は American LIBA INC. の MULTI-AXIAL (多軸) コンポジット織物製造機等により製造することが出来る。

<強化繊維繊維束>

- 本発明で使用される強化繊維繊維束としては、FRP、FRTPの強化材として用いられているガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、アラミド繊維などのマルチフィラメント糸があげられる。また、熱可塑性樹脂を含浸させてFRPとして使用する場合には、樹脂が含浸しやすい撚りのない繊維束を使用することが好ましい。

- 強化繊維繊維束を構成しているフィラメント径は $3 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲のものが使用でき、集束本数としては、 $100 \sim 25000$ 本の強化繊維が使用可能である。また、繊維束の太さ (番手) については、ガラス繊維繊維束の場合には $570 \sim 2200 \text{ g/1000m}$ のものが、炭素繊維若しくはアラミド繊維の繊維束の場合には $200 \sim 4400 \text{ g/1000m}$ のものが好適である。

- 本発明の 4 軸不織布に用いられる強化繊維は 1 種類だけでなく、複数種類の組み合わせも可能であり、例えば、経材は炭素繊維で、緯材と斜交材はガラス繊維のような組み合わせも可能である。また、各材の番手を同じにする必要はなく、成形品の要求特性に応じて、変えることもできる。

- 本発明に用いられる強化繊維は、相手マトリックス樹脂の種類に応じて集束処理の種類を変え繊維束にすることができる。例えばガラス繊維の場合、相手樹脂がポリエステルであればメタアクリルシランを含む集束剤で処理し繊維束にすることができ、エポキシであれば、エポキシシランを含む集束剤で処理し繊維束にすることができる。

<熱可塑性樹脂成分>

本発明の複合材用強化繊維基材は、繊維束層のうち少なくとも 1 層の強化繊維繊維束表面上に無秩序且つ部分的に付着した熱可塑性樹脂成分により各繊維束層

同士が接着されていることを特徴とする。

- ここで、「繊維束層の強化繊維繊維束表面上に熱可塑性樹脂成分が無秩序且つ部分的に付着する」とは、熱可塑性樹脂成分が強化繊維繊維束表面の一部に無秩序な状態で付着することを意味する。また、「無秩序」とは、繊維束層における
- 5 各繊維束表面の不特定の位置に熱可塑性樹脂成分が不規則に付着することを意味する。したがって、繊維束表面全体に熱可塑性樹脂が付着しているものや、特定の形状や模様を有するよう規則的に熱可塑性樹脂を付着させたもの、更に、薄い熱可塑性樹脂繊維シートや薄い熱可塑性樹脂シート等を用いて繊維束表面上に熱可塑性樹脂を付着させたものは、本発明における「無秩序且つ部分的な付着状態」
- 10 には含まれない。このように、本発明においては、繊維束表面上に熱可塑性樹脂成分が無秩序且つ部分的に付着するため、各繊維束層の交点における接着は、交点に熱可塑性樹脂成分が存在すれば互いに接着し、交点に熱可塑性樹脂成分が存在しなければ単に積層されただけの状態になる。そしてこのような接着状態は、積層された各繊維束間における接着強度と賦形性とのバランスを良好にし、接着
- 15 強度を一定に保ったままで成形時の繊維のずれに対する自由度を極めて大きくすることを可能にする。その結果、基材自体の柔軟性が高く、複雑な形状の成形体にも適用可能な複合材用強化繊維基材が得られるのである。具体的には、繊維束周囲の表面に熱可塑性樹脂成分が図1及び図2のような状態で付着しているような例が挙げられ、熱可塑性樹脂を繊維化した熱可塑性樹脂繊維、又は熱可塑性樹脂
- 20 脂を粉末状にした熱可塑性樹脂粉末を用いることによりかかる状態を達成することが出来る。すなわち、図1は、熱可塑性樹脂成分として熱可塑性樹脂繊維を用い、熱可塑性樹脂成分が繊維束表面に線状に付着した状態を示しており、また図2は、熱可塑性樹脂成分として熱可塑性樹脂粉末を用い、熱可塑性樹脂成分が繊維束表面に点状に付着した状態を示している。なお、図中において、熱可塑性樹脂繊維は破線で示されており、熱可塑性樹脂粉末は黒く塗りつぶしてある。
- 25

熱可塑性樹脂としては、溶融温度が好ましくは80～150℃程度、より好ましくは100～130℃程度の樹脂が使用できる。

熱可塑性樹脂繊維としては、例えば、共重合ナイロンや共重合ポリエステル、共重合アクリル酸エステルなどがあげられ、共重合ナイロンとしては、ナイロン

- 6 やナイロン 6 6、ナイロン 1 2、ナイロン 6 1 0 などの共重合体を使用できる。熱可塑性樹脂繊維としては、番手が 1 0 ～ 5 0 g / 1 0 0 0 m のものが好ましく、特に 2 5 ～ 4 0 g / 1 0 0 0 m のものが好ましい。また繊維束の番手が大きい場合や、目が粗い不織布等の場合には、1 本だけでなく、複数本（2 ～ 3 本）の熱可塑性樹脂繊維を使用することも可能である。熱可塑性樹脂繊維を線状に付着させる方法としては、強化繊維繊維束と熱可塑性樹脂繊維とを引き揃えたものを、コンベア等の装置により熱風循環加熱炉、赤外線、遠赤外線炉を通し、加熱して軟化又は熔融した熱可塑性樹脂繊維と強化繊維とを接着する方法、または強化繊維繊維束と熱可塑性樹脂繊維とを引き揃えたものを加熱ロールに密着させながら加熱し、冷却ロールで冷却する等の方法が挙げられ、図 1 から明らかなように熱可塑性樹脂繊維は無秩序に繊維束上に付着する。なお、複数本の熱可塑性樹脂繊維を使用する場合には、それぞれを繊維束の上、下、左、右と異なる位置に引き揃えるようにして、各繊維束同士の接着を確実にする。

- また、熱可塑性樹脂粉末としては、5 0 ～ 2 0 0 メッシュの粒度の不飽和ポリエステル樹脂粉末、アルキッド樹脂粉末等が挙げられる。熱可塑性樹脂粉末を点状に付着させる方法としては、粉末を所定の幅に薄く定量供給することの出来る、公知の振動フィーダー、回転ロールフィーダー等を用い、4 ～ 5 g / m² 程度繊維束層に散布する方法等が挙げられ、他の方法としては繊維束に熱可塑性樹脂粉末を予め熱融着したものを使用することも出来る。更に、熱可塑性樹脂粉末を使用する場合には、不織布の目が粗くないものが望ましい。

- 熱可塑性樹脂の強化繊維繊維束における含有率は、好ましくは強化繊維束 9 0 ～ 9 9 . 6 重量%に対し熱可塑性樹脂成分 0 . 4 ～ 1 0 重量%、より好ましくは強化繊維 9 5 ～ 9 8 重量%に対し熱可塑性樹脂成分 2 ～ 5 重量%の範囲であり、熱可塑性樹脂成分はなるべく少量のほうが望ましい。熱可塑性樹脂成分の含有率が、かかる量より少ないと接着強度が不足し、またかかる量より多くなると不織布において熱可塑性樹脂の含浸した部分が増え、マトリックス樹脂の含浸速度が遅くなり、液状マトリックス樹脂の含浸不良部分が発生する可能性が高くなる。

< 複合材用強化繊維基材の製造方法 >

本発明の製造方法は、上記の通り、強化繊維繊維束と熱可塑性樹脂繊維とを引

- き揃え、多数平行に並べ一方方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層とを層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着するか又は、強化繊維繊維束を引き揃え、多数平行に並べ一方方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、
- 5 該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層との間に熱可塑性樹脂粉末を散布した後に、これ等の繊維束層を層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着することを特徴とするものである。

- 以下、具体例として、熱可塑性樹脂として熱可塑性樹脂繊維を用いた4軸不織
- 10 布からなる強化繊維基材の製造方法について図3及び図4を用い説明する。図3及び図4において、進行方向の左右に一定のピッチで糸掛け用ピン1, 1'を配したピン列2, 2'を有する循環コンベア3を経方向に進行せしめ、該コンベア3の上方に所定の角度 α で斜めにこれを横切る2本1組の互いに平行な軌道4, 4'、及び該軌道にて両端を滑動し得るように支えられた経方向に平行なトラバース具5を設け、軌道に沿って往復せしめる。トラバース具5にはコンベアのピン
- 15 のピッチと同じピッチで同方向1列に、細管からなる多数のガイド6を配設し、多数本の強化繊維7を熱可塑性樹脂繊維19と共にガイド6を経てコンベア3上に供給する。

- コンベア3のピンが強化繊維と同本数進行するごとにトラバース具5を1往復
- 20 せしめて、その方向転換時に各糸をそれぞれ左右のピン1, 1'に引っ掛けるようにして、左右のピン列2, 2'間に多数本の糸の斜交体8を形成せしめるものである。この場合、角度 α とコンベア3及びトラバース具5の速度を調節することにより図3における角度 β を直角にすることができる。

- 更に、コンベア3上に軌道4, 4'と同様な軌道9, 9'を経方向に対し角度
- 25 $180 - \alpha$ となるように設定し、ガイド11を有するトラバース具10を軌道9, 9'間を滑動往復できるようにし、多数本の強化繊維12を熱可塑性樹脂繊維20と共にガイド11を経て供給し、ピン列2, 2'間に同様の斜交体を形成せしめる。2つの斜交体を重ねることにより緯材と2方向に交差する斜交材との組合せ体13が形成される。

図 4 は図 3 の側面図であるが、図 3 に経材 1 4, 1 5 が追加されている。図 3
にて形成された組合せ体 1 3 を上下から挟み込むように経材 1 4, 1 5 が供給さ
れ、熱ローラ 1 6 の所で経材 1 4, 1 5 に挟まれた状態で組合せ体 1 3 はピンか
ら外され、熱ローラに密着した状態で加熱されプレスローラ 1 7 を通る時に圧着
5 され 4 軸不織布 1 8 が形成される。

熱可塑性樹脂繊維 1 9, 2 0 は、多数本の強化繊維 7, 1 2 にそれぞれ沿わせ
て同時に供給される。熱可塑性樹脂繊維は経材 1 4, 1 5 に沿わせて供給するこ
とも可能である。

図 4 においては、経材が組合せ体 1 3 の上下から供給されるようになっている
10 が、場合によっては下方からの経材 1 4 のみでも組合せ体 1 3 を熱ローラに密着
することが可能であるため、経材が片面だけの 4 軸不織布も可能である。

なお、図 3 及び図 4 において示される装置は、4 軸の不織布のみでなく 3 軸の
不織布をも製造可能である。

繊維束層の加熱条件としては、例えば 1 2 0 ~ 2 0 0 °C のような熱可塑性樹脂
15 成分が溶融する加熱温度条件であれば特に制限はなく、この温度は樹脂の種類、
製造ラインの速度、繊維束層の厚さなどにより適宜変化する。好ましい溶融状態
になる温度に加熱することが望まれ、その状態は、例えば熱可塑性樹脂繊維又は
粉末が、繊維又は粉末の状態をほぼ保っている程度に溶融していて、強化繊維織
維束表面に膜状に広がって、マトリックス樹脂の含浸を妨げることがないような
20 状態である。また、繊維束の加圧条件についても通常の条件に従えば良く、例え
ば溶融後に冷却ロールなどで圧着、固定出来るような条件であれば問題はない。

このようにして得られた強化繊維複合基材の構造を図 5 及び図 6 に示す。図 5
から明らかなように、各繊維束層同士は、繊維束表面上に部分的に（線状に）付
着した熱可塑性樹脂繊維により接着されている。

25 図面の簡単な説明

図 1 は、熱可塑性樹脂成分として熱可塑性樹脂繊維を用いた場合の強化繊維織
維束への付着状態を示す図である。

図 2 は、熱可塑性樹脂成分として熱可塑性樹脂を用いた場合の強化繊維織維束
への付着状態を示す図である。

図 3 は、熱可塑性樹脂繊維を用いて本発明の複合材用強化繊維基材（3 軸又は 4 軸不織布）を製造するための装置（但し、経糸 1 5 の供給装置と経糸 1 4 を図示していない）の平面図である。

図 4 は、熱可塑性樹脂繊維を用いて本発明の複合材用強化繊維基材（3 軸又は 4 軸不織布）を製造するための装置の側面図である。

図 5 は、熱可塑性樹脂繊維を用いた場合における各繊維束同士の接着状態を示す拡大図である。

図 6 は、熱可塑性樹脂繊維を用いた場合における各繊維束同士の接着状態を示す図である。

10 発明を実施するための最良の形態

<実施例 1>

経材、緯材、斜交材にガラス繊維束を用いた（日東紡績；RS 110QL，番手 1100g/1000m，フィラメント径 16 μ m）。

熱可塑性樹脂繊維として共重合ナイロン（融点；100～120℃，番手；3g/1000m）を用い、緯材、斜交材の供給時に繊維束に沿わせて供給した。また、経材には熱可塑性樹脂繊維を沿わせなかった。熱可塑性樹脂繊維の重量は、強化繊維繊維束に対し 2.4 重量％であった。

図 3、図 4 に示す装置により上下に配置された経材の間に緯材、斜交材を挟み込み、熱プレスローラを通すことにより、緯材、斜交材と一緒に供給された共重合ナイロン繊維を熱溶融し、各材間を線状に接着し、4 軸不織布を得た。

得られた 4 軸不織布の質量は 770g/m² で、各材の配列本数は経方向が 20 本/10cm，緯方向が 19 本/10cm，斜方向が両方向とも 14 本/10cm であった。

<実施例 2>

実施例 1 と同じガラスロービングを用い、熱可塑性樹脂繊維を使用しないで、熱可塑性樹脂粉末（花王アトラス社製、ニュートラック 514）を各層の間に、5g/m² 散布した他は、実施例 1 と同様にして、4 軸不織布を得た。

<比較例 1>

実施例 1 における熱可塑性樹脂成分を用いずに、経材で緯材と斜交材を挟んだ

後アクリル系エマルジョンに浸漬しプレスローラで絞液し、乾燥することにより
 接着したほかは実施例 1 と同様にして 4 軸不織布を得た。

<比較例 2>

実施例 1 の 4 軸不織布と同じ重量のガラスロービングクロスを作製した。

5 <積層板の作成>

実施例 1、実施例 2、比較例 1 で得られた 4 軸不織布をそれぞれ 4 枚積層し、
 ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂の 3 種類の樹脂を用い
 て厚さ 2 mm の積層板を作製した。また、比較例 2 については、不飽和ポリエス
 テル樹脂のみを用い積層板を作製した。各樹脂の組成及び積層板の製造方法は次

10 の通りである。

・ポリアミド樹脂

ポリアミド樹脂としてナイロン 6 フィルム（厚さ 80 μm ）を用い、4 枚の 4
 軸不織布からなる積層体の両表面及び不織布の間にフィルムを重ねて、温度 28
 0 $^{\circ}\text{C}$ 、時間 20 分、圧力 15 kg/cm^2 で熱プレスを行い積層板を得た。

15 ・エポキシ樹脂

下記のエポキシ樹脂を不織布に含浸、乾燥してプリプレグとした後、100 $^{\circ}\text{C}$ 、
 20 分間熱プレスした。

アタルダイト（チバガイギー社製、AW136H）… 100 部

硬化剤（チバガイギー社製、HY994）… 40 部

20 ・不飽和ポリエステル樹脂

4 軸不織布（比較例 2 においてはガラスロービングクロス）に下記の樹脂を含
 浸し、25 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分間プレスして積層板を得た。

オルソフタル酸系ポリエステル … 100 部

BPO … 1 部

25 ナフテン酸コバルト … 0.1 部

得られた積層板におけるガラス繊維の含有率は 50 容量%であった。それぞれの
 積層板についての外観を目視で観察した。なお、比較例 1 の 4 軸不織布の繊維束
 表面には、アクリル樹脂がフィルム上に付着しているためマトリックス樹脂の含
 浸が不十分となり、積層板として実際に使用するには不適当なものであった。

<積層板の外観>

実施例 1 及び 2 の積層板はポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のいずれについても透明な積層板が得られた。比較例 1 の積層板は含浸が悪く白化状態の積層板であった。

5 <積層板の強度>

また、実施例 1 及び比較例 1 の 4 軸不織布を用いた上記積層板について、経、緯、斜方向の曲げ強度をそれぞれ測定した。なお、測定方法は、J I S K 7 0 5 5 に従った。測定結果を表 1 に示す。なお、実施例 2 の 4 軸不織布を用いた各積層板の曲げ強度は、実施例 1 とほぼ同様の値であった。

- 10 更に、実施例 1 の 4 軸不織布及び比較例 2 のガラスロービングクロスを用いた積層板について、経、緯、斜方向の層間剪断強さをそれぞれ測定した。なお、測定方法は、J I S K 7 0 5 7 に従った。測定結果を表 2 に示す。表 2 の結果から判るように、本発明の 4 軸不織布を使用した積層板は、ロービングクロスを使用した積層板に比べて層間剪断強度が大きく、捩じれに対して強いパネル、円
- 15 筒などの成型品が得られる。

表 1

	樹脂	方向	<u>曲げ強度(kgf/mm²)</u>	
			実施例 1	比較例 1
5	ポリアミド	0°	5 8	3 5
		4 5°	4 0	2 6
		9 0°	4 7	3 3
10	エポキシ	0°	5 6	3 9
		4 5°	4 2	2 7
		9 0°	5 0	3 3
15	ポリエステル	0°	4 4	2 6
		4 5°	3 4	2 4
		9 0°	4 2	2 7

測定方法： J I S K 7 0 5 5

20 表 2

	樹脂	方向	<u>層間剪断強さ(kgf/mm²)</u>	
			実施例 1	比較例 2
25	ポリエステル	0°	2. 6	2. 2
		4 5°	2. 6	1. 7
		9 0°	2. 4	2. 0

測定方法： J I S K 7 0 5 7

＜熱可塑性樹脂含浸積層板の賦形性＞

さらに実施例 1 の 4 軸不織布と比較例 2 のロービングクロスに上記ポリアミド樹脂を含浸させた熱可塑性樹脂含浸積層板の賦形性を見るため、各々の積層板を予熱して半球状の型に入れ熱プレスを行い、半球状（直径 15 cm）の成型品を
5 作成し、強化繊維繊維束の状態を観察した。

実施例 1 の積層板からの成型品は、成型品にしわが入らず、補強材の 4 軸不織布も経材、緯材、斜交材の部分的なずれや裂けが見られず良好な状態であった。これに対し、比較例 2 からの積層板の成型品は、部分的にしわが入り、補強材の繊維束クロスも経糸、緯糸がずれて、部分的に経糸だけ、または緯糸だけの部分
10 が見られた。

これはクロス（織物）の場合は、経方向と緯方向には伸びることができず、斜方向にのみ変形可能であるのに対し、4 軸不織布の場合は、各材が単に積層されているだけのため各方向に自由にずれることができるためと推定される。

産業上の利用可能性

15 本発明の複合材用強化繊維基材は、各繊維束間が少量の熱可塑性樹脂成分で部分的に接着されているため、マトリックス樹脂の含浸が良く、熱硬化性、熱可塑性いずれの樹脂に対しても対応できる利点を有する。そしてまた、本発明の複合材用強化繊維基材においては、織物のように経糸と緯糸の交差部に樹脂だまりをもつ必要がないため、強化繊維の含有率も高くすることができ、機械的特性に優
20 れた複合材の提供を可能とする。

また、本発明の複合材用強化繊維基材は、各繊維束間が単に積層接着されているだけであるため成形時の繊維のずれに対する自由度が極めて大きく、基材自体が柔軟性であり賦形性も良好なため、複雑な形状の成形体にも適用することができる。

25 更に、本発明の複合材用強化繊維基材として 4 軸不織布を用いると、連続強化繊維が経、緯、斜め 2 方向に直線状に配置されているため、強度の方向による差の少ない、補強効果が非常に良好な複合材が得られる。

また、本発明の複合材用強化繊維基材は、樹脂を含浸させて積層し形成する現場で型に合わせてハサミで切断するのであるが、各方向の糸が熱可塑性樹脂繊維

の融着により部分的に接着しているので、従来使用されているミシンによる縫い合わせ、編み込み等により多数の繊維束を固定した多軸不織布やロービングクロスに比べて、繊維束の脱落が非常に少ないという効果が得られる。加えて、糸の織り目や編み糸等で拘束されていないので、繊維の開繊性が良く平滑な面が得や

5 すい。

更にまた、本発明の 4 軸不織布は、製織工程を必要としないため、生産速度を上げることができ加工コストの低廉化を図ることが出来るという産業上極めて有用な効果を奏する。

請 求 の 範 囲

1. 一方向性強化繊維繊維束からなる繊維束層を少なくとも2層有する複合材用強化繊維基材であって、各繊維束層における強化繊維繊維束の方向が隣接層間でそれぞれ異なっており、該繊維束層のうち少なくとも1層の強化繊維繊維束表面上に熱可塑性樹脂成分が無秩序且つ部分的に付着し、該熱可塑性樹脂成分により各繊維束層同士が接着されていることを特徴とする、前記複合材用強化繊維材。
- 5 2. 前記複合用強化繊維基材が2軸不織布である、請求項1に記載の複合材用強化繊維基材。
3. 前記複合用強化繊維基材が3軸不織布である、請求項1に記載の複合材用強化繊維基材。
4. 前記複合用強化繊維基材が4軸不織布である、請求項1に記載の複合材用強化繊維基材。
- 15 5. 熱可塑性樹脂成分が熱可塑性樹脂繊維である、請求項1に記載の複合材用強化繊維基材。
6. 熱可塑性樹脂成分が熱可塑性樹脂粉末である、請求項1に記載の複合材用強化繊維基材。
7. 強化繊維繊維束と熱可塑性樹脂繊維とを引き揃え、多数平行に並べ一方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層とを層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着することを特徴とする、複合材用強化繊維基材の製造方法。
- 20 8. 強化繊維繊維束を引き揃え、多数平行に並べ一方向性強化繊維繊維束の繊維束層とし、該繊維束層と該繊維束層とは異なる方向性を有する強化繊維束の繊維束層との間に熱可塑性樹脂粉末を散布した後に、これ等の繊維束層を層状に重ね、該層状に重ねられた繊維束層を加熱加圧し各繊維束層同士を接着することを特徴とする、複合材用強化繊維基材の製造方法。
- 25

1 / 4

FIG. 1

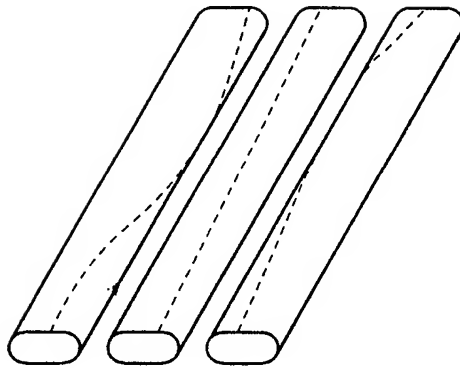


FIG. 2

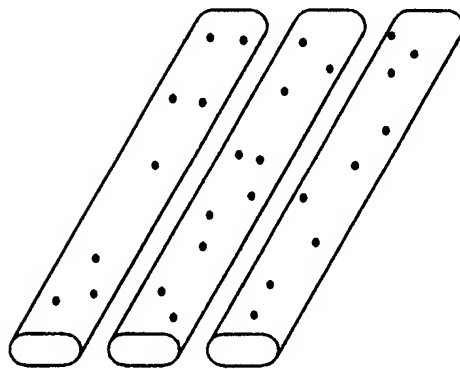


FIG. 3

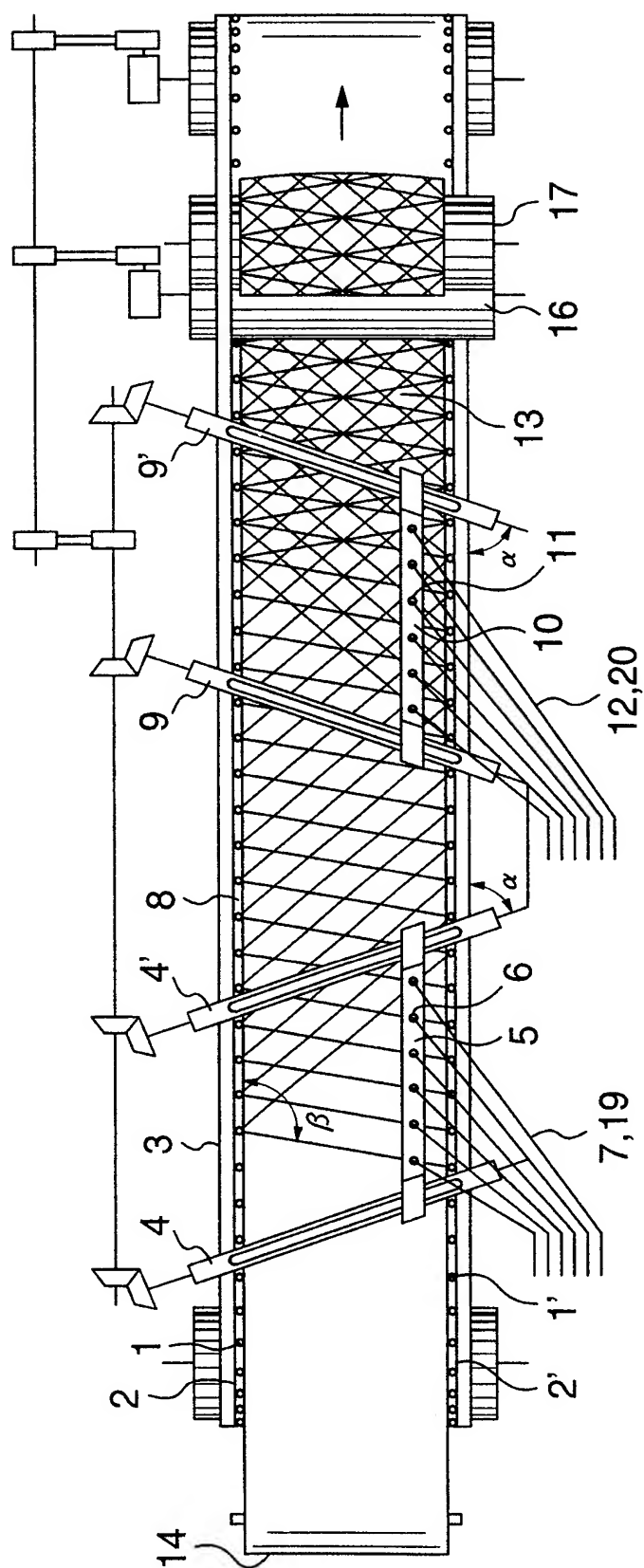


FIG. 4

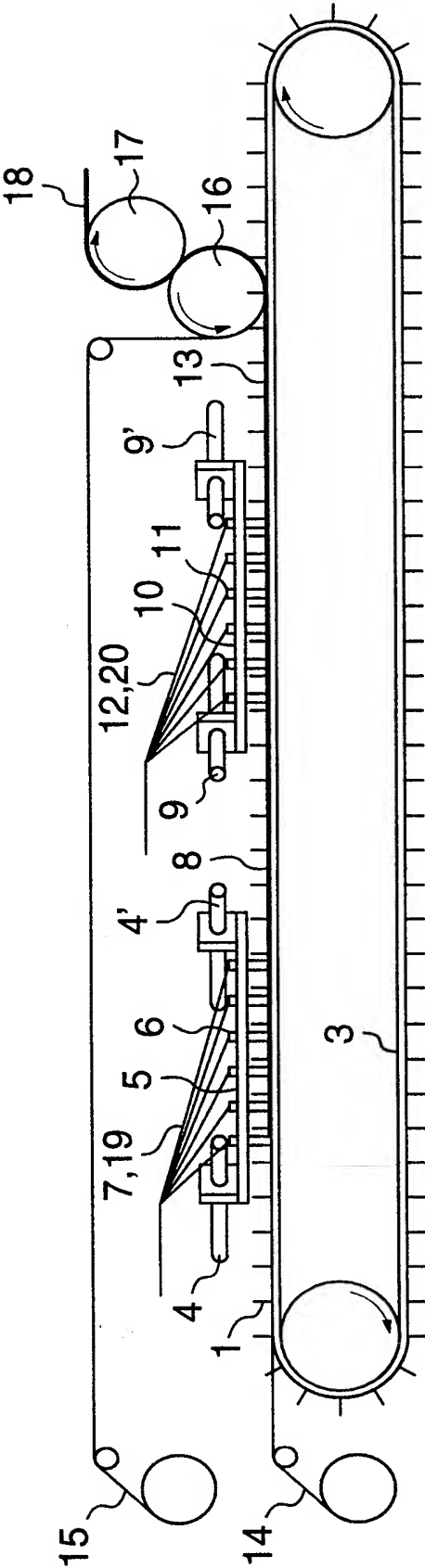


FIG. 5

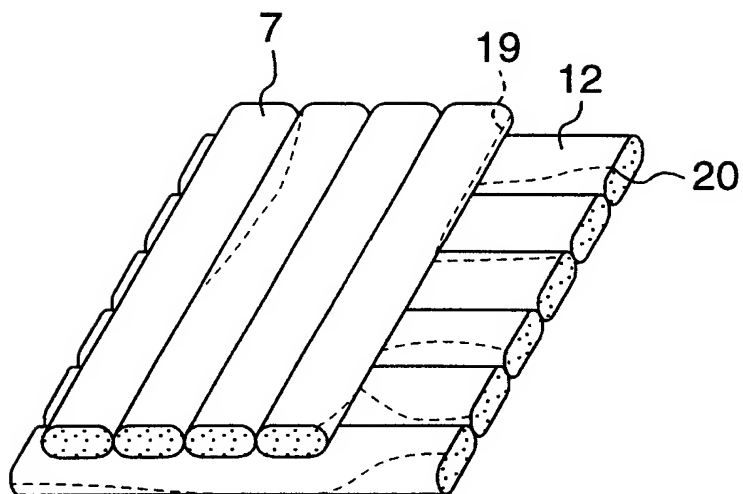
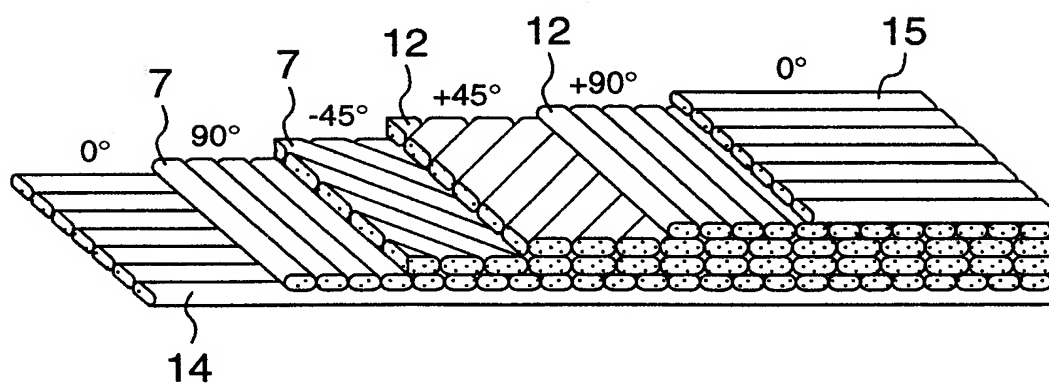


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B5/12, D04H3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, D04H1/00-18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 35748/1985 (Laid-open No. 150891/1986) (Kurabo Industries Ltd.), 18 September, 1986 (18. 09. 89), Page 1, lines 5 to 11 ; page 8, lines 11 to 13	1-5
E	JP, 10-292255, A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 4 November, 1998 (04. 11. 98), Column 1, lines 2 to 21 ; column 4, line 46 to column 5, line 18 (Family: none)	1-8
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 35748/1985 (Laid-open No. 150891/1986) (Kurabo Industries Ltd.), 18 September, 1986 (18. 09. 86), Page 1, lines 5 to 11 ; page 8, line 1	6-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
5 January, 1999 (05. 01. 99)

 Date of mailing of the international search report
12 January, 1999 (12. 01. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl^o B32B5/12, D04H3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o B32B1/00-35/00, D04H1/00-18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	日本国実用新案登録出願60-35748号 (日本国実用新案登録出願公開61-150891号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (倉敷紡績株式会社), 18. 9月. 1986 (18. 09. 86), 第1頁第5~11行、第8頁第11~13行	1-5
E	J P, 10-292255, A (日東紡績株式会社), 4. 11月. 1998 (04. 11. 98), 第1欄第2~21行、第4欄第46行~第5欄第18行 (ファミリーなし)	1-8
A	日本国実用新案登録出願60-35748号 (日本国実用新案登録出願公開61-150891号) の願書に添付した明細書及び図面	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 99

国際調査報告の発送日

12.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

4 F

9446

電話番号 03-3581-1101 内線 6467

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	の内容を撮影したマイクロフィルム (倉敷紡績株式会社) , 18. 9月. 1986 (18. 09. 86) , 第1頁第5~11行、第8 頁第11~13行	